

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ВОДЕ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ВИДЕ АЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

*В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, К.И.Пашкевич, А.С.Назаров\**

*Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20*

*E-mail: cec@ios.uran.ru*

*\*Государственный комитет по охране окружающей среды Свердловской области  
620049, Екатеринбург, Мира, 23*

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

Исследованы и оптимизированы условия определения фенола, крезолов и хлорированных фенолов в воде путем одновременного ацетилирования и извлечения в органический растворитель. Оценены возможности анализа методами газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детекторами при содержаниях замещенных фенолов в воде 0.5-10 мкг/л.

**Кириченко Валентина Евгеньевна** – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 150 публикаций.

**Первова Марина Геннадьевна** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор 17 публикаций.

**Пашкевич Казимир Иосифович** – заведующий лабораторией химии элементооргани-

ческих соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений.

Автор более 500 публикаций.

**Назаров Александр Сергеевич** – ведущий специалист Государственного комитета по охране окружающей среды Свердловской области.

Область научных интересов: применение методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии в экологических исследованиях.

Автор 3 публикаций.

Фенолы и хлорированные фенолы относятся к наиболее часто встречающимся токсичным загрязнителям природных вод [1,2]. Согласно требованиям СанПиН, в питьевых водах подлежат обязательному контролю фенол (ПДК 1 мкг/л), 2,4-дихлорфенол (ПДК 30 мкг/л), 2,4,6-трихлорфенол (ПДК 2 мкг/л) и пентахлорфенол (ПДК 10 мкг/л) [3]. На практике наряду с вышеуказанными соединениями контролируют также содержание крезолов и моноклорфенолов. ПДК для ко-

торых составляют 4 мкг/л и 10 мкг/л соответственно.

В настоящее время определение органических загрязнителей в образцах воды проводят преимущественно методами газожидкостной хроматографии (ГХ). Предложено и исследовано множество способов предварительного концентрирования и конечного инструментального анализа фенола и замещенных фенолов. Распространенная схема включает жидкостную экстракцию

фенолов органическими растворителями, концентрирование и ГХ анализ [4, 5]. Поскольку фенол и монозамещенные метил- и хлорфенолы имеют низкие коэффициенты распределения между водой и применяемыми для экстракции органическими растворителями [6], проводят двух-трехкратную экстракцию, применяют высушивание, вводят добавки, повышающие степень извлечения [4, 5]. Однако введение любых дополнительных реагентов, так же как использование больших объемов, усложняет и удлинняет анализ, ухудшает качество хроматограммы за счет концентрирующихся примесей, присутствующих в образце и реактивах. При концентрировании разбавленных растворов происходят потери анализируемых фенолов.

При использовании наполненных колонок имеет место сорбция фенолов на поверхностях раздела фаз, в результате которой пики уширяются, дают "хвосты" и необратимо исчезают при ГХ анализе растворов с малыми концентрациями фенолов (менее 0.1 мг/мл). Качество хроматографического разделения и точность количественных определений существенно возрастают при использовании кварцевых капиллярных колонок с привитыми термостабильными фазами [1, 7, 8]. В этом случае подавляется сорбция фенолов на поверхностях, хотя при старении колонок результаты ГХ анализа ухудшаются.

Наличие в фенолах реакционноспособных гидроксильных групп, осложняющих прямой анализ, позволяет превращать их в производные, пригодные для количественного ГХ определения [9, 10]. Наиболее распространено ацетилирование фенолов: реакция проста, образующиеся ацетаты устойчивы. В различных вариантах этот способ применяется с начала 80-х годов [11, 12] до настоящего времени.

Окончательный инструментальный анализ проводят ГХ с пламенно-ионизационным (ПИД) [11, 12], электрозахватным (ЭЗД) [13-15] или масс-спектрометрическим детекторами (МСД) [13, 16, 17]. При работе с ПИД при обработке больших объемов воды (до 1 л) пики примесей могут создавать проблемы при идентификации фенолов при содержаниях в воде менее 10 мкг/л [13]. ЭЗД может быть применен для анализа хлорированных фенолов, содержащих не менее двух атомов хлора. МСД наиболее привлекателен для идентификации, в масс-спектрах содержатся фрагменты, характерные для исходных фенолов и ацетильной группы [17, 18]. Пики молекулярных ионов малоинтенсивны или отсутствуют.

Таким образом, предложены методики, позво-

ляющие определять фенол и замещенные фенолы в воде при содержаниях до 0.1-0.01 мкг/л [1, 17, 19]. Однако в реальной практике при использовании серийного оборудования и обычных реактивов довольно сложно идентифицировать и количественно определить фенолы в воде при содержаниях 1 мкг/л и менее.

Цель данной работы состояла в исследовании возможностей определения фенола, крезолов и хлорированных фенолов в воде при содержаниях 0.5-10 мкг/л в свободном виде и в виде их ацетатов и применении методик для массового анализа реальных природных и сточных вод. Использовали капиллярную хроматографию с ПИД и МСД.

### Экспериментальная часть

**Приборы.** Хроматограф "Shimadzu GC-14A" с ПИД. Кварцевая капиллярная колонка HP-5 (25 м x 0.25 мм) с химически связанной неподвижной фазой SE-54. Температуру колонки программировали от 60°С (выдержка 3 мин) со скоростью 10°С/мин до 250°С (выдержка 1 мин). Температура испарителя – 250°С, детектора – 280°С. Газ-носитель – азот. Ввод 1 мкл без деления потока 1 мин, далее деление потока 1:50. Площади пиков измеряли при помощи интегратора "Chromatopack C-R6A".

Хромато-масс-спектрометр "Fisons" с детектором MD 800, снабженный системой обработки данных и библиотекой масс-спектров. Ионизация электронным ударом, 70 eV. Кварцевая капиллярная колонка HP-5 (25 м x 0.25 мм). Температуру колонки программировали от 40°С (выдержка 3 мин) со скоростью 10°С/мин до 220°С (выдержка 10 мин). Температура испарителя – 200°С, детектора – 300°С. Газ-носитель – гелий. Ввод 1-3 мкл без деления потока, далее деление потока 1:20. Записывали хроматограмму по полному ионному току при сканировании в диапазоне 20-400 а.е.м.

**Реактивы.** Фенол по ТУ 6-09-40-3245-88; 2-метилфенол по ТУ 6-09-2443-77; 4-метилфенол по ТУ 6-09-2444-77; 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол фирмы Aldrich Chem. Co.; толуол по ГОСТ 5789-78; уксусный ангидрид по ГОСТ 5815-77; метанол по ГОСТ 6995-77; гексан по ТУ 2631-003-05807999-98. Исходные растворы с концентрациями 0.1-10.0 мкг/мл готовили в метаноле. Все растворители предварительно проверяли ГХ-ПИД, при необходимости дополнительно очищали.

**Методика ацетилирования.** Ацетилирование проводили в двухфазной системе при варьировании соотношения фаз от 10:1 до 200:1. В каче-

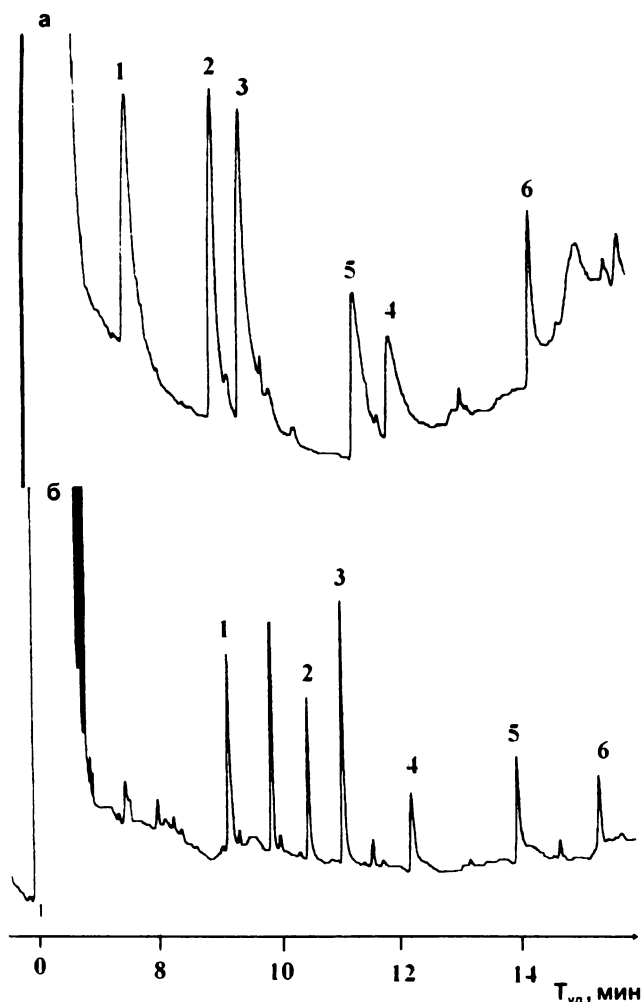
стве растворителей использовали гексан и толуол, основания – бикарбонат натрия. При исследовании условий и возможностей метода к 9 мл воды в градуированной пробирке приливали 1 мл раствора фенолов в метаноле с концентрацией 0.1 – 10.0 мкг/мл, добавляли 0.1 г бикарбоната натрия, приливали 0.1–0.2 мл уксусного ангидрида. Осторожно встряхивали и выдерживали 10–15 мин до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Анализировали аликвоту верхнего органического слоя.

**Методика выполнения анализа.** Для градуировки и выполнения анализов выбрали оптимальные условия. Модельный водный раствор фенолов или анализируемую пробу воды помещали в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляли 2 г бикарбоната натрия, 1 мл толуола, а далее 2 раза по 0.2 мл уксусного ангидрида с интервалом в 10 мин. Колбу при проведении реакции периодически встряхивали. Для ГХ анализа после расслоения фаз микрошприцем отбирали аликвоту верхнего органического слоя.

### Результаты и их обсуждение

При сравнении ГХ характеристик фенола крезолов и хлорированных фенолов, а также их ацетильных производных показано, что при использовании капиллярных колонок и вводе пробы в режиме с делением потока возможно анализировать растворы лишь в концентрациях свыше 10 мкг/мл, что не удовлетворяет требованиям анализа реальных проб. При вводе пробы без деления потока отклик ПИД возрастает в 20–40 раз. Фенол, крезолы и хлорфенолы дают удовлетворительные ГХ пики при концентрациях, превышающих 1 мкг/мл в анализируемом растворе (рис. 1.а). При понижении концентрации наблюдаются размытие пика и нелинейное уменьшение отклика ПИД, что также не удовлетворяет количественным расчетам. В указанных условиях 2,4-дихлорфенол элюируется с колонки раньше, чем 4-хлорфенол.

Наиболее проблематично оказалось определение фенола, ориентированное на ПДК, т.е. 1 мкг/л. Требуется обработать 0.5–1.0 л исследуемой воды такими растворителями, как диэтиловый эфир или хлористый метилен, отделить, осушить, отогнать растворители, заменить их на менее летучие. Конечный объем для ГХ анализа должен составлять не более 0.5 мл. Процесс длительный, трудоемкий, требует большого расхода посуды, токсичных растворителей, что очень неудобно при массовых анализах. Существенно мешающее влияние примесей, о чем говорилось выше.

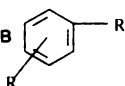


**Рис.1.** Хроматограммы растворов с концентрацией 1 мкг/мл: а - смеси фенолов в гексане (шкала  $4 \cdot 10^{-12}$  А); б - смеси ацетатов фенолов в толуоле (шкала  $16 \cdot 10^{-12}$  А); 1 – фенол; 2 – 2-метилфенол; 3 – 4-метилфенол; 4 – 4-хлорфенол; 5 – 2,4-дихлорфенол; 6 – 2,4,6-трихлорфенол

При выборе условий ГХ анализа ацетильных производных фенолов и хлорфенолов их количественно получали непосредственно перед исследованиями в градуировочных пробирках при соотношении водной и органической фаз 10:1. Хроматограмма смеси ацетилированных фенолов и хлорфенолов дана на рис. 1. б. Пики производных более узкие, чем пики исходных фенолов, и сохраняют форму при анализе растворов с концентрациями до 0.1 мкг/мл. Времена удерживания 4-хлор- и 2,4-дихлорфенилацетатов соответствуют увеличению молекулярной массы в отличие от исходных соединений. В таблице приведены времена удерживания ( $T_{уд}$ ) и пределы определения (ПрО) исходных фенолов и их ацетатов при ГХ-ПИД. За ПрО принимали концентрацию анализируемых компонентов, при которой высота хроматографического пика в 3 раза превышала уровень шумов при ГХ соответствующего

растворителя в наиболее чувствительном диапазоне детектирования. ПрО ацетатов в анализируемом растворе ниже в 2-3 раза по сравнению с исходными фенолами.

ГХ характеристики фенолов и их ацетатов



R	R' = OH		R' = OCOCH <sub>3</sub>	
	T <sub>уд</sub> , мин	ПрО, мкг/мл	T <sub>уд</sub> , мин	ПрО, мкг/мл
H	7.45	0.3	9.40	0.1
2-CH <sub>3</sub>	8.92	0.2	10.64	0.1
4-CH <sub>3</sub>	9.34	0.2	11.21	0.1
4-Cl	11.71	0.5	12.32	0.2
2,4-Cl <sub>2</sub>	11.21	0.5	14.10	0.2
2,4,6-Cl <sub>3</sub>	14.23	0.5	15.43	0.2

В методиках с использованием ацетилирования наиболее привлекает проведение реакции в двухфазной системе при одновременном ацетилировании и извлечении производных в органический растворитель [12, 14]. Коэффициенты распределения ацетатов выше, чем исходных фенолов, что обеспечивает достаточно полное извлечение и концентрирование при малых объемах растворителя. Сама реакция в присутствии оснований проходит легко, быстро и количественно.

Наша цель состояла в том, чтобы метод был простым, малостадийным, малотрудоемким, использовалось минимальное количество растворителей и реагентов. В то же время метод должен позволять определять субмикrogramмовые содержания хлорфенолов. Предложено проводить ацетилирование и экстракцию в мерных колбах объемом 200-250 мл, в качестве растворителя использовать толуол при соотношении фаз 200:1. Оптимальное соотношение бикарбоната натрия и уксусного ангидрида устанавливали экспериментально. В оптимизированных условиях ацетаты фенола и крезолов извлекаются на 75-85 %, а ацетаты хлорированных фенолов - количественно. При целевом определении хлорфенолов можно использовать гексан при соотношении фаз 100:1. Извлечение ацетатов фенола и крезолов гексаном неудовлетворительно и составляет 20-30 %. Отбор пробы для ГХ анализа производится микрошприцем непосредственно из слоя органического растворителя, собирающегося в верхней узкой части мерной колбы. Градуировку предлагается проводить по модельным водным растворам фенолов, выполняя при этом все операции

аналогично методике анализа, что снижает систематическую погрешность. Сочетание таких приемов позволило реализовать поставленные задачи.

При проведении модельных экспериментов с внесенными добавками по данной схеме ПрО фенола и замещенных фенолов в воде составили 1-2 мкг/л. Определению более низких концентраций мешают ложные пики хроматографической системы и пики примесей реактивов, что обусловлено неселективностью ПИД. Хроматограммы, полученные при анализе модельных водных проб при внесении 10 мкг/л и 1 мкг/л смеси фенолов, даны на рис. 2.

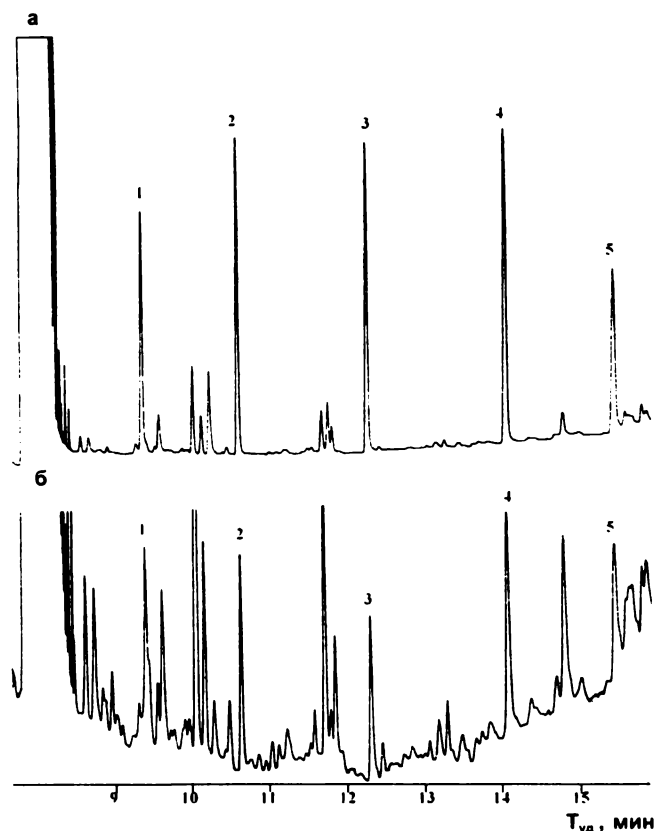


Рис. 2. Хроматограммы модельных опытов по определению фенолов в воде (соотношение вода:толуол = 200:1):

а - концентрация 10 мкг/л (шкала  $10^{-11}$  А); б - концентрация 1 мкг/л (шкала  $2 \cdot 10^{-12}$  А);

1 - фенол; 2 - 2-метилфенол; 3 - 4-хлорфенол; 4 - 2,4-дихлорфенол; 5 - 2,4,6-трихлорфенол

Видно, что при низких концентрациях и ГХ анализе в более чувствительном диапазоне детектирования ПИД ложные пики мешают. Отрицательным моментом является также продолжительный цикл программирования температуры колонки для получения более чистых хроматограмм, так что время ГХ анализа составляет 30-40 мин. Методика применялась для анализа природных и сточных вод в лаборатории Госкомэкологии Свердловской области. Наиболее

часто в сточных водах обнаруживались фенол, о- и п-крезолы. При анализе загрязненных сточных вод можно предварительно обработать консервированную щелочью пробу органическим растворителем (например, гексаном), отделить водный слой, нейтрализовать серной кислотой до pH 6-8, а далее следовать описанной методике.

Снижение пределов определения возможно при использовании хромато-масс-спектрометрии по селективным ионам, что часто практикуется [16, 17]. В проведенных нами экспериментах и анализах реальных проб с использованием хромато-масс-спектрометра "Fisons" также получены удовлетворительные результаты при содержа-

ниях фенола, крезолов и хлорированных фенолов 0.2-0.5 мкг/л и надежное подтверждение природы фенольных загрязнений.

Таким образом, прямое ГХ определение фенола и хлорфенолов при микрограммовых содержаниях неудовлетворительно из-за большого расхода растворителей при извлечении, потерь при экстракции и упаривании, мешающего влияния соэкстрагирующихся соединений. Альтернативой является ацетилирование, позволяющее определять микрограммовые содержания фенола и замещенных фенолов с использованием ГХ-ПВД, а субмикрограммовые содержания - с использованием ГХ-МСД.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Определение хлорфенолов в воде методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии / Е.С.Бродский, Н.А.Клюев, В.Г.Жильников, Н.В.Муренец, А.К.Прокофьев, Б.В.Бочаров // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №10. С.2027-2034.
2. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Калинкина С.П. Газохроматографическое определение летучих фенолов в воде с пробоотбором на импрегнированный твердый сорбент// Заводская лаборатория. 1995. Т.61, №3. С.1-4.
3. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. 111 с.
4. Коренман Я.И., Фокин В.Н. Экстракционное концентрирование и газохроматографическое определение микроколичеств летучих фенолов в водах // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №9. С.1607-1610.
5. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Двухстадийное концентрирование и газохроматографическое определение фенолов в природных водах // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №11. С.1137-1139.
6. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: Справочник. Воронеж: ВГУ, 1992. 336 с.
7. Masi O.H., Gulick W.M. An optimized gas chromatographic determination of priority pollutant phenols // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1987. V. 10, №12. P.647-649.
8. Mubmann P., Levsen K., Radeck W. Gas-chromatographic determination of phenols in aqueous samples after solid phase extraction // Fresenius' J. Anal. Chem. 1994. V. 348, №10. P.654-659.
9. Демьянов И.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // Ж. аналит. химии. 1992. Т.47, №12. С.1942-1966.
10. Renberg L. Gas chromatographic determination of chlorophenols in environmental samples. Stockholm, 1981. 135 p.
11. Coutts R.T., Hargesheimer E.E., Pasutto F.M. Gas chromatographic analysis of trace phenols by direct acetylation in aqueous solution // J. Chromatogr. 1979. V. 179. P.291-299.
12. Mathew J., Elzerman A.W. Gas-liquid chromatographic determination of some chloro- and nitrophenols by direct acetylation in aqueous solution // Anal. Lett. 1981. V. 14, №16. P.1351-1361.
13. Lee H.B., Hong-You R.L., Fowle P.J.A. Chemical derivatization analysis of phenols. Part VI. Determination of chlorinated phenolics in pulp and paper effluents // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1989. V.72, №6. P.979-984.
14. Кульбич Т.С., Козлова В.С. Газохроматографическое определение хлорфенолов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №2. С.367-371.
15. Janda V., van Langenhove H. Determination of chlorophenols in water by direct acetylation and solid-phase extraction // J. Chromatogr. 1989. V.472, №1. P.327-330.
16. Sojo L.E., Djauhari J. Determination of chlorophenolics in waters by solid-phase extraction: comparison between C18 and activated carbon membranes and between modes of extraction and elution // J. Chromatogr. A. 1999. V.840, №1. P.21-30.
17. Determination of chlorophenols in drinking water with high resolution gas chromatography-tandem mass spectrometry / I.Turnes, I.Rodriguez, C.M.Garcia, R.Cela // J. Chromatogr. A. 1996. V.743. P.283-292.
18. Korhonen I.O.O., Knuutinen J. Gas-chromatographic and gas-chromatographic-mass-spectrometric studies of acetate esters of chlorinated phenols // J. Chromatogr. 1983. V.256. P.133-142.
19. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. С.-Петербург: ТЕЗА, 1995. С.130-145.

\* \* \* \* \*